



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 :  
Application Number

특허출원 2000년 제 82823 호  
PATENT-2000-0082823

출원 년 월 일 :  
Date of Application

2000년 12월 27일  
DEC 27, 2000

출원인 :  
Applicant(s)

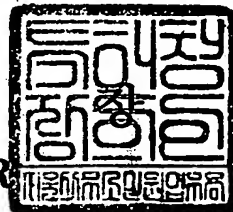
주식회사 하이닉스반도체  
Hynix Semiconductor Inc.



2001      07      25  
년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



출력 일자: 2001/7/30

【서류명】	출원인정보변경 (경정)신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	20010417
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	119980045698
【대리인】	
【성명】	특허법인 신성 정지원
【대리인코드】	920000002923
【변경사항】	
【경정항목】	한글 성명(명칭)
【경정전】	현대전자산업주식회사
【경정후】	주식회사 하이닉스반도체
【변경사항】	
【경정항목】	영문 성명(명칭)
【경정전】	HYUNDAI ELECTRONICS IND. CO.,LTD
【경정후】	Hynix Semiconductor Inc.
【변경사항】	
【경정항목】	인감
【경정전】	
【경정후】	
【취지】	특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·의장법 시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하 여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0011
【제출일자】	2000. 12. 27
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴 폭 감소 현상을 개선하는 방법
【발명의 영문명칭】	Pattern width slimming-inhibiting method of photoresist pattern using photoresist composition containing thermal acid generator
【출원인】	
【명칭】	현대전자산업주식회사
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	공근규
【성명의 영문표기】	KONG, Keun Kyu
【주민등록번호】	730508-1621810
【우편번호】	467-140
【주소】	경기도 이천시 고당동 72-1 고당기숙사 104동 901호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박규동
【성명의 영문표기】	PARK, Gyu Dong
【주민등록번호】	580106-1690623
【우편번호】	467-850
【주소】	경기도 이천시 대월면 사동리 441-1 현대전자아파트 106-1504
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

정재창

**【성명의 영문표기】**

JUNG, Jae Chang

**【주민등록번호】**

641025-1144521

**【우편번호】**

467-850

**【주소】**경기도 이천시 대월면 사동리 441-1 현대전자 사원아파트  
107동 1304 호**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

신기수

**【성명의 영문표기】**

SHIN, Ki Soo

**【주민등록번호】**

560726-1000910

**【우편번호】**

135-080

**【주소】**

서울특별시 강남구 역삼동 동부해오름아파트 101-503

**【국적】**

KR

**【취지】**특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대  
리인 이후

동 (인) 대리인

이정훈 (인)

**【수수료】****【기본출원료】**

14 면 29,000 원

**【가산출원료】**

0 면 0 원

**【우선권주장료】**

0 건 0 원

**【심사청구료】**

0 항 0 원

**【합계】**

29,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 열산 발생제 (thermal acid generator)를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여, 포토레지스트 패턴 폭 감소 (pattern width slimming) 현상을 개선하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 현상 공정을 거쳐 형성된 패턴을 한 번 더 가열함으로써 열산 발생제로부터 산이 발생되고, 이로부터 감광제가 가교 반응을 일으켜, 패턴 형성 후 SEM으로 CD 측정시 SEM 빔에 의해 패턴의 폭이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

**【대표도】**

도 2b

**【명세서】****【발명의 명칭】**

열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴 폭 감소 현상을 개선하는 방법{Pattern width slimming-inhibiting method of photoresist patter using photoresist composition containing thermal acid generator}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1a는 종래의 방법에 따라 형성된 패턴을 SEM으로 CD 측정한 직후의 사진이고,

도 1b는 종래의 방법에 따라 형성된 패턴을 SEM으로 CD 측정한 후 약 30초 경과한 패턴의 사진이며,

도 2a는 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 패턴을 SEM으로 CD 측정한 직후의 사진이고,

도 2b는 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 패턴을 SEM으로 CD 측정한 약 30초 경과한 패턴 사진이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 포토레지스트 패턴 폭 감소 (pattern width slimming) 현상을 개선하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열산 발생제 (thermal acid generator)를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하고, 현상 공정 후에 생성된 패턴을 가열함으로써 패턴 형성 후 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope; 이하 'SEM'이라 약칭함)으로

선폭 (Critical Dimension; 이하 'CD'라 약칭함) 측정시 SEM 빔 (beam)에 의해 패턴의 폭이 감소하는 현상을 방지할 수 있는 방법에 관한 것이다.

<6> 기존의 반도체 공정시, CD 타겟 (CD target)을 설정하여 공정을 진행하므로, 미세 포토레지스트 패턴 형성시 패턴 형성 후 SEM으로 CD를 측정하는데, 패턴 형성후 SEM으로 CD를 측정한 직후의 CD는 타겟과 거의 일치하나, SEM 측정후 30초 정도 경과한 후에는, 즉 SEM을 보는 동안 패턴 폭이 감소되는 현상이 발생한다. SEM의 원리는 e-빔 (e-beam)을 고진공에서 투사하여 이미지를 보는 것인데, 대부분의 ArF 레지스트는 e-빔에 의해 크래킹 (cracking)이 일어나고 이때 고진공에 의해 크래킹된 부분들이 없어지기 때문에 패턴 폭이 감소되는 것이다. 따라서 반도체 공정 진행시 CD 측정이 곤란하여 CD 타겟 설정이 곤란한 문제점이 있다.

<7> 본 발명자들은 포토레지스트 조성물에 열산 발생제를 첨가하면 상기와 같은 문제를 해결할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명의 목적은 포토레지스트 패턴 형성 후 SEM으로 CD 측정시 SEM 빔에 의해 패턴의 폭이 감소하는 것을 방지할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<9> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

<10> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<11> 본 발명에서는 우선, 열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용함으로써

포토리지스트 패턴 폭 감소 현상을 개선할 수 있는 포토리지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

<12> 상기 패턴 형성 방법은 구체적으로,

<13> (a) 열산 발생제를 포함하는 포토리지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토리지스트 막을 형성하는 단계와,

<14> (b) 상기 포토리지스트 막을 노광하는 단계와,

<15> (c) 상기 결과물을 현상하여 패턴을 얻는 단계와,

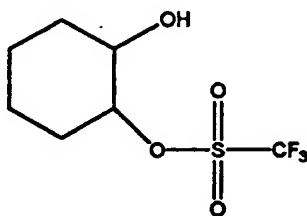
<16> (d) 상기 패턴을 가열하는 단계를 포함한다.

<17> 이때 본 발명에서 사용하는 포토리지스트 조성물은 화학중폭형 포토리지스트 수지와, 광산 발생제와, 열산 발생제와 유기용매를 포함한다.

<18> 상기 열산 발생제는 하기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<19> [화학식 1]

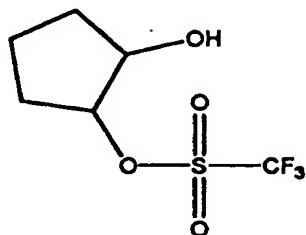
<20>



<21> [화학식 2]

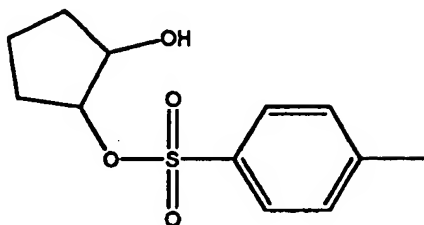


&lt;22&gt;



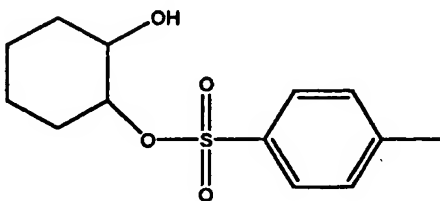
&lt;23&gt; [화학식 3]

&lt;24&gt;



&lt;25&gt; [화학식 4]

&lt;26&gt;



<27> 한편, 상기 조성물에서 화학증폭형 포토레지스트 수지는 추후에 가교 결합이 형성될 수 있도록 히드록실기와 카르복실기, 그리고 말레익 안하이드라이드를 포함하는 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명에서 사용되는 포토레지스트 수지는 열산 발생제가 분해되는 온도인 150℃ 이상의 온도에서도 유동 (flow)되지 않는 특성을 가진 수지인 것이 바람직하다. 본 발명의 포토레지스트 수지의 예로서 폴리(t-부틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드)를 들 수 있다.

- <28>      상기 열산 발생제는 포토레지스트 수지에 대하여 0.1~5 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- <29>      또한 광산발생제와 유기용매는 포토레지스트 조성물에 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있는데, 광산발생제로는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 하나 또는 둘 이상 사용하는 것이 바람직하며; 유기 용매는 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르, 에틸락테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트 또는 시클로헥사논 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- <30>      상기 포토레지스트 형성 방법 중 (b)의 노광 단계는 EUV (Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), ArF, KrF, E-빔, X-선 또는 이온 빔을 광원으로 이용하여 수행되는 것이 바람직하며, (b) 단계의 노광전 및/또는 노광후에 베이킹 공정을 수행할 수 있다. 노광전과 노광후에 행하는 소프트 베이킹 및 포스트 베이킹은 각각 110℃ 전후의 온도에서 수행되며, 150℃가 넘지 않는 한 소프트 베이킹나 포스트 베이킹 공정 중에 열산 발생제에서 산이 발생되지는 않는다.
- <31>      상기 (d) 단계의 가열은 열산 발생제가 분해될 수 있는 온도인 150℃ 이상의 온도, 바람직하게는 150~250℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

<32> 본 발명의 패턴 형성방법에서는, 기존의 패턴 형성과정과 달리 형성된 패턴을 가열하는 단계를 더 거치게 되는데, 이 단계에서 열산 발생제로부터 산이 발생되고 이 산이 촉매 역할을 하여 포토레지스트 중합체 내의 히드록실기와 카르복실기; 히드록실기와 말레익 안하이드라이드; 또는 카르복실기와 말레익안 하이드라이드 등이 가교 결합을 형성하게 된다.

<33> 또한 본 발명에서는, 상기 포토레지스트 형성 방법에 의해 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<34> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<35> 비교예

<36> 폴리(t-부틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드) 수지 1g 및 광산발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.012g을 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 용매 7.2g에 녹인 후 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<37> 이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포한 후 110℃에서 90초간 가열하였다. 가열후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 110℃에서 90초간 다시 가열하였다. 가열 완료 후 2.38wt% TMAH 수용액으로 현상하여 얻어진 패턴의 CD를 SEM으로 측정한 직후 138nm L/S 패턴이 얻어졌다 (도 1a 참조). 이렇게 SEM으로 측정한 후 30초 가량 경과하였을 때 폭이 26nm 감소한 112nm L/S 패턴이 되었다 (도 1b 참조).

<38>      실시예

<39>      폴리(t-부틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드) 수지 1g, 광산발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.012g 및 상기 화학식 2c의 열산 발생제 0.2g을 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 용매 7.2g에 녹인 후 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<40>      이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포한 후 110℃에서 90초간 가열하였다. 가열후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 110℃에서 90초간 다시 가열하였다. 가열 완료 후 2.38wt% TMAH 수용액으로 현상하여 얻어진 패턴의 CD를 SEM으로 측정한 직후 138nm L/S 패턴을 얻었다 (도 2a 참조). 이렇게 형성된 패턴을 175℃에서 60초간 가열 처리한 다음 SEM으로 CD를 측정한 결과 시간이 경과하여도 폭의 감소가 전혀 없이 138nm L/S 패턴이 유지되었다 (도 2b 참조).

<41>      이상의 비교예 및 실시예에서 살펴본 바와 같이, 종래의 방법에서는 SEM에 의한 CD 측정 이후에 패턴의 폭이 무려 26nm나 감소되어 반도체 공정 중 CD 측정이 거의 불가능 하였으나, 본 발명의 방법에 따른 실시예에서는 SEM으로 CD를 측정한 후에도 패턴 폭이 전혀 감소하지 않아 CD 측정과 무관하게 반도체 공정을 진행할 수 있음을 알 수 있다.

**【발명의 효과】**

<42>      이상에서 살펴본 바와 같이, 포토레지스트 패턴 형성 과정에서, 열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 사용하고, 현상 공정 이후에 형성된 패턴을 가열하면 패

터닝된 포토레지스트 조성물에 가교가 일어나 SEM 빔에 의해 영향을 받지 않음으로써 반도체 공정 중 CD 타겟 설정을 용이하게 할 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

- (a) 열산 발생제 (thermal acid generator)를 포함하는 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;
- (c) 상기 결과물을 현상하여 패턴을 얻는 단계; 및
- (d) 상기 패턴을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

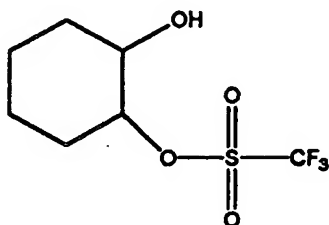
상기 포토레지스트 조성물은 화학중폭형 포토레지스트 수지와, 광산 발생제와, 열산 발생제와 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

## 【청구항 3】

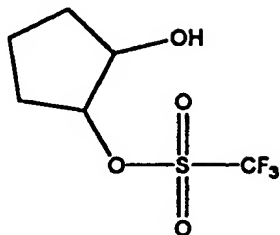
제 1 항에 있어서,

상기 열산 발생제는 하기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

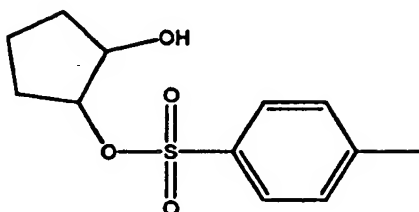
[화학식 1].



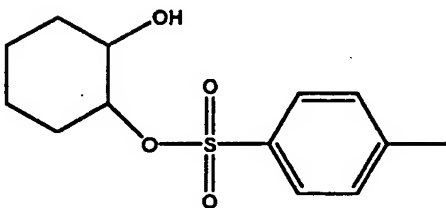
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



【청구항 4】

제 2 항에 있어서,

상기 화학증폭형 포토레지스트 수지는 히드록실기를 포함하는 화합물, 카르복실기를 포함하는 화합물 및 말레익 안하이드라이드 중에서 선택되는 화합물을 1 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 포토레지스트 수지는 폴리(t-부틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 / 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 6】

제 2 항에 있어서,

상기 열산 발생제는 포토레지스트 수지에 대하여 0.1~5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 (b)의 노광 단계는 EUV (Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), ArF, KrF, E-빔, X-선 또는 이온 빔을 광원으로 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계의 가열은 열산 발생제의 분해 온도 이상에서 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서,

상기 온도는 150~250℃인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.



1020000082823

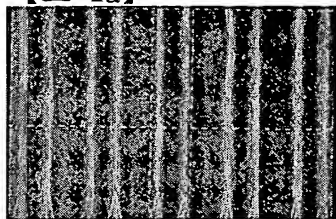
2001/7/2

【청구항 10】

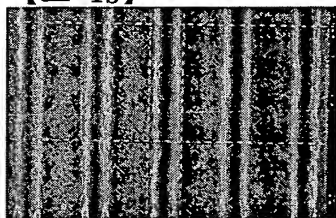
제 1 항의 방법에 의해 제조된 반도체 소자.

【도면】

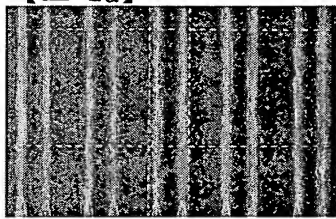
【도 1a】



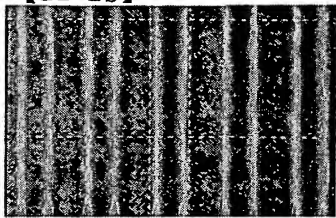
【도 1b】



【도 2a】



【도 2b】



【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.02.02
【제출인】	
【명칭】	현대전자산업주식회사
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2000-0082823
【출원일자】	2000.12.27
【발명의 명칭】	열산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴 폭 감소 현상을 개선하는 방법
【제출원인】	
【발송번호】	1-5-2001-0003919-78
【발송일자】	2001.01.19
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	대리인
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2

**【대리인】****【성명】**

이정훈

**【대리인코드】**

9-1998-000350-5

**【포괄위임등록번호】**

1999-054155-9

**【취지】**

특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인

이후동 (인) 대리인

이정훈 (인)

**【수수료】****【보정료】**

11,000 원

**【기타 수수료】**

원

**【합계】**

11,000 원